

und $\lambda = 646$ noch 9 Linien, deren stärkste bei 661, 653 und 651 liegen. Zwischen $\lambda = 565$ und $\lambda = 518$ wurden 11 Linien gemessen, von denen besonders hervortreten 540, 525, 524, 521, 519, 518. Weniger zahlreich sind die Absorptionen zwischen $\lambda = 495$ und $\lambda = 490$, nämlich 3; zwischen $\lambda = 463$ und 445 sind 2 leicht sichtbar.

Die genaue Ausmessung dieses prachtvoll scharfen Spektrums, sowie die Versuche über Veränderungen im Magnetfelde sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wie Bauer¹⁾ und Marc nachwiesen, senden die reinen Erden kein diskontinuierliches Licht aus, wenn sie von Kathodenstrahlen getroffen werden. Die Kathodoluminescenz tritt dann auf, wenn eine feste Lösung einer gefärbten Erde in einer farblosen vorliegt. Steigert man den Zusatz an gefärbter Erde, so erlischt die Luminescenz allmählich. Unser Oxyd blieb dementsprechend in der Kathodenröhre im Vergleich zu dem umgebenden Glas und zu eingestreutem Wolframrat dunkel.

55. K. A. Hofmann und G. Bugge: Platinblau.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 11. Januar 1908; mitget. in d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Bei unserer Untersuchung über das Verhalten von Nitrilen und Isonitrilen gegen Metallsalze erhielten wir²⁾ aus Kaliumplatinchlorür und Acetonitril das schön krystallisierte gelbe Platinchlorür-*dis*-acetonitril, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{.CN})_2$, und fanden, daß diese Verbindung auf Zusatz von Silbernitratlösung alsbald Cblorsilber abspaltet und dann allmählich mit tief blauer Farbe in Lösung geht.

Es ist uns nun gelungen, das schön und intensiv gefärbte Produkt zu isolieren und als Platoacetamid zu erkennen.

Weil die Entfernung von überschüssigem Silbernitrat Schwierigkeiten bereitet, wählten wir Silbersulfat, das zu gleichen Teilen mit Platinchlorür-*dis*-acetonitril und der fünffachen Menge Wasser nach mehrstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur in demselben Sinne wie das Nitrat wirkt. Wenn die Blaufärbung nicht mehr zunimmt, vermischt man mit dem zehnfachen Volumen Methylalkohol, filtriert und fällt den Farbkörper mit überschüssigem, reinem Äther. Bei Wiederholung dieses Verfahrens und langsamem Ätherzusatz krystalli-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2460 [1901].

²⁾ Diese Berichte **40**, 1777 [1907].

siert die tiefblaue Verbindung mit roten Reflexen, wobei die Anwesenheit von etwa 0.1 % freier Schwefelsäure günstig ist.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Pentoxyd wurde die Analyse nach den üblichen Methoden durchgeführt.

0.1247 g Sbst.: 0.0736 g Pt. — 0.1208 g Sbst.: 0.0655 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 0.00956 g N (mit Natronkalk als NH₃).

Silber, Schwefelsäure und Chlor wurden nicht gefunden.

Pt(NH.CO.CH₃)₂ + 1 H₂O. Ber. Pt 59.21, C 14.59, H 3.07, N 8.54.
Gef. » 59.02, » 14.78, » 3.16, » 8.30.

Die Gefrierpunktserniedrigung in wäßriger Lösung ergab das Molekulargewicht 334 statt 329 der obigen Formel.

Dies und die Beständigkeit der blauen Lösung in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure, Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumbicarbonat zeigt, daß die wäßrige Lösung nicht kolloidal ist.

Die Lichtabsorption erstreckt sich auf das äußere, weniger brechbare Rot und auf das Gelb in der Nähe der Natriumlinie.

Um die Oxydationsstufe des Platins festzustellen, ließen wir die mit starker Salzsäure vermischte Lösung nach Zugabe der berechneten Menge Chlorkalium im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten. Nur langsam erfolgt hierbei Spaltung, indem die Farbe von blau nach violett und rot übergeht. Schließlich krystallisieren 90 % des Gesamtplatingehaltes als Platinchlorür-chlorkalium aus, und nur sehr wenig Kaliumchloroplatinat wird gebildet.

Unsere Verbindung enthält das zweiwertige Platin, wie sie ja auch aus Platinchlorür gewonnen wird.

Daß Acetamid diesem Farbkörper zugrunde liegt, konnten wir daraus schließen, daß Platinchlorür-chlorkalium und Acetamid in wäßriger Lösung nach Zusatz von Silbernitrat allmählich die gleiche Blaufärbung liefert. Auch ohne die Gegenwart von Silbersalz verbindet sich Platinchlorür mit Acetamid zu intensiv violett gefärbten Stoffen, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Diacetamid dagegen verändert das Platinchlorür-chlorkalium auch nach wochenlangem Digerieren nicht.

Die Bildung eines Acetamidderivats aus dem Platinchlorür-diacetonitril und Silbersalzlösung ist leicht zu verstehen; denn unter zunächst erfolglicher Fällung von Chlorsilber tritt Salpetersäure oder Schwefelsäure in Freiheit, da diese mit Platin keine wasserbeständigen Verbindungen eingehen. Durch die so auftretende saure Reaktion wird die Wasseranlagerung an das Nitril bewirkt und so molekulares Oxy-Plato-acetamid gebildet, aus dem dann Wasser austritt, während Platin sich an Stickstoff durch normale Valenzen kettet.

Ist diese Vorstellung richtig, dann müssen auch andere Salze, die sich mit Platinchlorür unter Säureaustritt umsetzen, ähnlich wie Silbernitrat oder Silbersulfat wirken. In der Tat liefern Thallosulfat sowohl als auch Natriumacetat mit dem Platinchlorür-*dis*-acetonitril die charakteristisch blaue Lösung. Auch ist es nicht erforderlich, die mehrere Tage in Anspruch nehmende Bindung von Platinchlorür an das Acetonitril abzuwarten, sondern man kommt zum selben Resultat, wenn man eine wäßrige Platinchlorür-chlorkalium-lösung mit Natriumacetat versetzt und dann Acetonitril hinzufügt.

56. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Einwirkung von alkalischem Quecksilbercyanid auf Halogen-Äthylen und -Acetylen.

[Mitt. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 15. Januar 1908; mitget. in d. Sitz. von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Versuchen, welche die Darstellung von Quecksilberacetylid bezweckten, wurde der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. H. Arnoldi darauf aufmerksam, daß wäßrige Quecksilbercyanidlösung durch Zusatz von Kalilauge eine unerwartete Reaktionsfähigkeit erlangt. Leitet man reines, mit Bleiacetat und mit Kochsalz-Sublimat gewaschenes Acetylen in wäßrige Quecksilbercyanidlösung, so erfolgt keine Ausscheidung; die Beimischung von einigen Prozenten Ätzkali genügt aber, um sofort weißes Quecksilberacetylid in Menge austreten zu lassen. Qualitative Prüfung und quantitative Analyse bestätigten die für diese explosive Substanz schon von Keiser¹⁾ gemachten Angaben. Neuerdings haben wir die alkalische Quecksilbercyanidlösung verwendet, um die Halogensubstitutionsprodukte von Methan und Äthan, deren dielektrische Eigenschaften wir ermitteln wollen, leicht und sicher zu charakterisieren.

Es ergab sich, daß eine Lösung von 50 g Quecksilbercyanid und 23 g Ätzkali in 200 g Wasser schon bei Zimmertemperatur sehr stark halogenwasserstoffentziehend wirkt, und daß mit Zunahme der Kohlenstoffbindungen das zuletzt noch vorhandene Wasserstoffatom durch Quecksilber substituiert wird unter Bildung sehr gut krystallisierter und hervorragend beständiger Körper.

1. Mercuri-tribromäthylenid, $\text{Hg}(\text{CBr}_2\text{CBr}_2)_2$.

Schüttelt man Acetylentetrabromid mit der genannten Lösung, so scheiden sich allmählich die schön glänzenden Blättchen des Queck-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **15**, 535.